

DOCUMENT 1/1  
DOCUMENT NUMBER  
@: unavailable

**DETAIL JAPANESE**

1. JP.07-126481.A(1995)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126481

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int. Cl.

C08L 59/00

C08K 5/00

(21)Application number : 05-275546 (71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 04.11.1993 (72)Inventor : KATO ATSUSHI

### (54) WEATHER-RESISTANT POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyacetal resin composition exhibiting remarkably improved weather resistance, considerably suppressed generation of crack and extremely little lowering of strength and useful as automobile parts, etc., by adding a weather (light) stabilizer to a specific polyacetal resin.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a polyacetal resin having a crystallization time of 15min with (B) 0.01-5 pts.wt. of a weather (light) stabilizer. Preferably, the component B is one or more kinds of substances selected from among benzotriazole substance, benzophenone substance, oxalic acid anilide substance, aromatic benzoate substance and cyanoacrylate substance and the component A is a polymer containing oxymethylene unit as main constituent unit and 3-30wt.% of  $\geq 2C$  oxyalkylene unit.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**BACK NEXT**

**MENU SEARCH**

**HELP**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126481

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内登録番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LMM			
C 0 8 K 5/00				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-275546

(22) 出願日 平成5年(1993)11月4日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 加藤 淳

静岡県富士市石坂83-1

(74) 代理人 弁理士 吉谷 聡 (外3名)

(54) 【発明の名称】 耐候性ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂の本来有する機械物性、摩擦磨耗性、成形性などを保持しながら、耐候性に優れ、特に成形片表面のクラック発生が著しく抑制されたポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール樹脂 100重量部に対して (B) 耐候 (光) 安定剤 0.01～5 重量部を配合する。

(2)

特開平7-126481

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール樹脂 100重量部に対して (B) 耐候（光）安定剤 0.01～5 重量部を配合してなる耐候性ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 耐候（光）安定剤がベンゾトリアゾール系物質、ベンゾフェノン系物質、蒽酸アニリド系物質、芳香族ベンゾエート系物質、シアノアクリレート系物質の1種又は2種以上と、ヒンダードアミン系物質との併用よりなる請求項1に記載の耐候性ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール樹脂が、オキシメチレンユニットを主たる構成単位とする重合体中に炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを3～30重量%含有するものである請求項1又は2記載の耐候性ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを構成するモノマー成分が、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールの何れか1種以上である請求項3記載の耐候性ポリアセタール樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐候性に優れ、特に成形品表面のクラック発生が抑えられたポリアセタール樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、(A) 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール樹脂に、(B) 耐候（光）安定剤を配合してなる、ポリアセタール樹脂の本来有する機械物性、摩擦磨耗性、成形性などを保持しながら、耐候性に優れ、特に成形品表面のクラック発生が著しく抑制されたポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・磨耗性、耐薬品性、耐熱性及び成形性にも優れているため、自動車、電気・電子機器その他精密機械、建材配管等の分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。要求される特性として、耐候性が挙げられることがしばしばある。しかし、ポリアセタール樹脂は光に対する曇霧によりクラックが発生し易い欠点があるために、使用できる場所が制限されてきた。この欠点が解決されれば、更に多くの分野でポリアセタール樹脂の利用が期待される。そこで、本発明は、

2

ポリマー等の添加が必要であった。ここで、ポリアセタール以外の成分の多量添加は、ポリアセタール樹脂が本来持っている優れた機械的強度や耐疲労性、耐薬品性、熱安定性等の低下を招き、耐候性は改善されてもなお、利用できる分野が大きく制限されてきた。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、結晶化時間が一定以上のポリアセタール樹脂と耐候（光）安定剤を用いることにより耐候性、特にクラック発生が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(A) 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール樹脂および、(B) 耐候（光）安定剤、好ましくはベンゾトリアゾール系物質、ベンゾフェノン系物質、蒽酸アニリド系物質、芳香族ベンゾエート系物質、シアノアクリレート系物質およびヒンダードアミン系物質より選ばれた1種又は2種以上よりなることを特徴とする耐候性ポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0004】本発明では、結晶化時間が5分以上、即ち、ある一定以下の結晶化速度を待つポリアセタール樹脂を用いることが、耐候性特にクラックの発生を抑制する要因となっている。これは、おそらく結晶化速度が遅いことで、成形品表面の残留歪みが少なくなることによってクラック発生が抑制されるものと考えられる。本発明でいう結晶化時間とは、熱縮儀型DSC（示差走査熱量計、例えばパーキンエルマー社製DSC7型）を用いて、ポリアセタール樹脂を200℃で5分間保温した後、10℃/分の降温速度で152℃まで降温し、その温度で保持したときの、保持開始時間から結晶化発熱ピークまでの時間のことである。本発明に供する樹脂のこの結晶化時間を5分以上に調整せしめることによって、良好な樹脂組成物を得るものである。使用するポリアセタール樹脂の結晶化時間が5分より短いと、本発明の目的とする耐候性改良効果が得られない。結晶化時間の上限は特に限定されないが、結晶化時間が長いと樹脂が硬化するまでの時間が長くなり、成形効率の低下を招く場合があるため、使用するポリアセタール樹脂の結晶化時間は500分以下であることが好ましい。結晶化時間が長いポリアセタール樹脂は、窒化酸素、炭酸カルシウム、タルク等の結晶核剤を用いることにより、調整が可能である。

【0005】本発明においては、結晶化時間が上記規定内であるかぎり、ポリアセタール樹脂として、ホモポリマー、およびコポリマーの何れも用いることが可能であるが、オキシメチレンユニット(-OCH<sub>2</sub>-)を主たる構成単位とし、ベンゾフェノン系物質を添加配合するポリアセタール樹脂が好ましい。

(3)

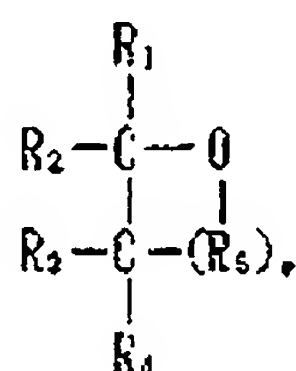
特開平7-126481

3

ある。また、アセタールコポリマーは、分子が線状のみならず、分岐構造、架橋構造を有するものであっても良いし、ポリアセタール樹脂の粘度は成形が可能な限り、特に限定されない。ポリアセタールコポリマーの製造に用いるコモノマー成分は特に限定されないが、一般的には下記した一般式の構造を有するものが用いられる。

【0006】

【化1】



【0007】（但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、同一又は異なる置換基であり、水素原子、アルキル基（1～5個の炭素を有し0～3個の水素がハロゲン原子で置換されたもの、以下同じ）、または、ハロゲンで置換されたアルキル基を意味し、 $R_5$ はメチレン基、オキシメチレン基、夫々アルキル基もしくはハロゲン化アルキルで置換されたメチレン基もしくはオキシメチレン基（この場合、 $p = 0 \sim 3$ の整数）、 $-(CH_2)_q$ （ $q = 1 \sim 4$ の整数）または $-(O-CH_2-CH_2)_q$ （ $q = 1 \sim 4$ の整数）で示される2価の基（この場合  $p = 1$ ）を示す。）

該コモノマーとしては、例えばエチレンオキシド、エピクロルヒドリン、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,3-ジオキサラン、プロピレンオキシド等が挙げられる。中でもエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールの中から選ばれた少なくとも一種であると、結晶化時間を所望の範囲に調整し易く好ましい。

【0008】次に本発明において用いられる(8)耐熱(光)安定剤のうち好ましく用いられるものとしては、①ベンゾトリアゾール系物質、②ベンゾフェノン系物質、③蔚酸アニリド系物質、④芳香族ベンゾエート系物質、⑤シアノアクリレート系物質および⑥ヒンダードアミン系物質よりなる群から選ばれた1種又は2種以上である。これらの物質の例を示すと次のものが挙げられる。

即ち、①ベンゾトリアゾール系物質としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5'-ジ-tert-ブチル-5'-ヒドロキシ-フェニル)ベンゾトリアゾール等、

4

②ベンゾフェノン系物質としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノン等、

10 ③蔚酸アニリド系物質としては、N-(2-エチル-フェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)蔚酸ジアミド、N-(2-エチル-フェニル)-N'-(2-エトキシ-フェニル)蔚酸ジアミド等、

④芳香族ベンゾエート系物質としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等、

⑤シアノアクリレート系物質としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等、

20 ⑥ヒンダードアミン系物質とは、立体障害性基を有するピペリジン誘導体で、その例を示せば、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)オキサレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジベート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレン-1,5-ジカルバメート、ビス(1-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジベート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシ酸、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)トリカルボキシ酸等、



(4)

特開平7-126481

5

との併用が好ましく、更には①ベンゾトリアゾール系物質と⑥ヒンダードアミン系物質の併用が最も好ましい。ここで用いられる耐候（光）安定剤(B)は(A)成分100重量部に対して0.01～5重量部が適当であり、特に0.02～3重量部が好ましい。これらの成分は過少の場合には効果が期待できず、又過大に添加しても経済的不利のみならず、前述のように機械的性質の低下、金型の汚染等の問題をもたらす結果となる。

【0009】更に本発明に於いて耐候性に優れる公知の樹脂、例えばポリメチルメタクリレートに代表されるアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン系重合体なども添加することもちろん可能である。また、クラック発生を抑える目的で添加される表面改質剤、例えばポリエチレングリコール、一価あるいは多価アルコールの脂肪酸エステル類、多価アルコールのエーテル類等も添加可能である。これらの樹脂および表面改質剤の添加で、機械的強度特に靱性等が変化するが、本発明のポリアセタールコポリマー樹脂を用いることにより、従来のポリアセタール樹脂に添加されるべき量より少量の添加で耐候性が改良されるため、機械的物性と耐候性の両立が可能となる。更に多量の耐候性改善のための添加剤の添加はポリアセタール本来の熱安定性も損なう場合もあるが、添加量が少ないことにより、熱安定性も向上することが明らかとなった。尚、本発明のポリアセタールコポリマー樹脂および組成物には、熱安定性を補強するため公知の酸化防止剤や窒素化合物、アルカリまたはアルカリ土類金属化合物等を1種または2種以上組み合わせて使用することが望ましい。本発明の樹脂及び組成物はその目的に応じ所望の特性を付与するため、従来公知の添加物、例えば滑剤、離型剤、帯電防止剤その他の界面活性剤、あるいは前述以外の有機高分子材料、無機\*

6

\*または有機の繊維状、粉粒状、板状の充填剤等を1種または2種以上添加含有させることも可能である。

【0010】本発明の組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合した後押出し機により練り込み押出してペレットを調製し、しかる後、成形する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し成形後に目的組成の成形品を得る方法、成形機に各成分の1または2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。

【0011】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例において結晶化時間および耐候性等の特性値の評価に用いた方法は以下の通りである。

(1) 結晶化時間

パーキンエルマー社製示差走査熱量計DSC7型を用い、サンプル量約5mgで、200℃で5分保持した後、10℃毎分で降温した。152℃に達した時点で温度を一定に保ち、保持開始からの経過時間に対する吸発熱曲線いわゆるDSCカーブを記録した。152℃に達した時点から、記録されるピークの出現時間までを結晶化時間とした。

(2) 耐候性試験

紫外線フェードメータ（スガ試験機（株）製FAL-AU・H・B・En型）を用いて、下記条件にて成形した試験片（長さ70mm×幅40mm×厚さ3mmの平板）にブラックパネル温度83℃で紫外線を照射し、クラック発生時間及び表面状態の変化を評価した。

\* 成形機 : 東芝（株）製IS80

\* 成形条件

	ノズル	C1	C2	C3
シリンダー温度（℃）	200	190	180	160
射出圧力	650 (kg/cm <sup>2</sup> )			
射出速度	1.0 (m/min)			
金型温度	80 (℃)			

①クラック発生時間

試験片に紫外線を所定の条件で照射し、試験片表面のクラック発生の有無を10倍のルーペで観察し、初めてクラックが認められた時間をもってクラックの発生時間とした。値が大きいほど良好であることを示す。

②表面状態の変化

試験片に紫外線を所定の条件で一定時間（600時間、1000時間）照射し、照射前後における試験片の色相の変化、及び表面状態の変化を観察し、それらの変化の程度

M1号ダンベル片（最狭部：幅12.7mm、厚さ3.2mm）を成形し、ASTM D538 に準拠して引張強伸度を測定した。

(4) 熱安定性試験

調製したペレットを用いて230℃空气中60分間の熱重量減少量を測定した（wt%/60分）。この値が少ないほど熱安定性が良好であることを意味する。

【0012】実施例1

内径80mmの二つの円が一部重なった断面を有し、外側に

(5)

特開平7-126481

9

10

			比 較 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
(A) ポリアセタール樹脂	重量部		100	100	100	100	100	100	100	100
	モノマー	注1	00	00	00	60	60	50	00	00
	含有量	重量%	2	2	2	2	2	2	2	2
	結晶化時間	分	1	1	1	2	2	2	1	1
(B) 耐候安定剤	注2		B-1		B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1
	重量部		0.6		0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.9
	注3			B-3	B-3	B-3	B-4	B-3	B-3	B-3
	重量部			0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.9
耐候性試験	クラック発生時間	(hr)	240	200	360	320	360	240	380	400
	表面状態	600時間照射	4	5	3	4	4	4	3	3
		1000時間照射	5	5	5	5	5	5	5	4
引張試験	伸度	(%)	71	70	70	69	69	72	78	82
	強度	(kgf/cm <sup>2</sup> )	599	605	602	598	600	600	575	560
熱安定性		(wt%)	0.68	0.65	0.69	0.76	0.71	0.84	0.93	1.03

## 【0015】注-1)

00 : 1,3 -ジオキソラン

E0 : エチレンオキシド

BDF0 : 1,4 -ブタンジオールホルマール

## 注-2)

B-1 : 2 - [2 - ヒドロキシ - 3,5 - ビス (α, α - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール

B-2 : 2 - ヒドロキシ - 4 - オキシベンジルベンゾフェノン

## 注-3)

B-3 : ビス (2,2,6,6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート

B-4 : コハク酸ジメチル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2,2,6,6 - テトラメチルピペリジン重縮合物

実施例1~6と比較例1~6を比較することにより、結晶化時間が長くなることにより耐候性特にクラック発生

抑制が認められ、熱安定性も向上することが認められた。

わかる。実施例7、8は更に結晶化時間が長くなっており、更にクラック発生が抑制されている。比較例7、8は耐候安定剤増量によりクラック発生は抑制されているが、耐候安定剤のしみ出しによる表面の白化が著しく、外観が非常に悪くなっている。更に機械強度の低下も大きく実用に供せるレベルではない。また、実施例は比較例に比べ熱安定性が優れている。

## 【0016】

【発明の効果】以上の説明及び実施例にて明らかな如く、本発明によりポリアセタールの耐候性が著しく改良され、特にクラックの発生が大幅に抑制され、かつ強度低下の極めて少ない非常に良好な耐候性ポリアセタール樹脂組成物を得ることが出来る。本発明の組成物は、広く耐候性の要求される分野に好適に用いられ、例えば自動車部品（レギュレーターハンドル、内装クリップ、ベンチレーターノブ、スイッチ類等）、および光学機械、建材、家庭用品等の用途等に好適に使用し得る。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**